

含铂卤素桥接混合价化合物的掺杂与电导*

彭 景 翠

湖南大学应用物理系,长沙,410082

1990 年 1 月 31 日收到

本文提出一个描述掺杂的含铂卤素桥接混合价化合物 (HMPC) 的模型 Hamiltonian, 利用 Green 函数方法计算了掺杂的 HMPC 的电导, 详细讨论了掺杂的感应缺陷态, 得到与实验符合得较好的结果.

PACC: 7210

一、引 言

化合物 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I , $(\text{en}) = \text{ethylenediamine}$ ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)) 是一类准一维含铂卤素桥接混合价绝缘体 (HMPC's), 组成线性链 ($\text{Pt}^{2+}-\text{X}^--\text{Pt}^{4+}-\text{X}^-$) $_n$. 它是含过渡金属素桥接混合价化合物 (HMMC) 的一个特例; 图 1 给出一种 HMMC 的真实结构. 在可见光的范围内, 显现出很强的双色向性吸收, 这归于单电子由 Pt^{2+} 的 d_{z^2} 轨道到 Pt^{4+} 的 d_{z^2} 轨道的价间电荷转移跃迁^[1]; 其基态具有二度简并, 允许类孤子激发^[2], Ichinose 第一个利用类似于描述反式聚乙炔 (trans-polyacetylene) (PA) 的 Hamiltonian (不过采用格点对角的电子-声子耦合代替 PA 中的非对角电子-声子作用), 描述 HMPC 中的类孤子激发^[3]; 由于 X 离子所组成的子晶格的形变, 引起 Pt 离子上的电荷不成比例, 而出现电荷密度波, 这与共轭聚合物线性链不同, 在那里基态是键序波.

Nasu 利用 Peierls-Hubbard 模型, 研究了 Pt-X 链的电荷转移激发, 由电荷转移激发态到自陷阱 (self-trapped) 态的弛豫过程^[4], 他的模型 Hamiltonian 采用 4 个参数: 两个邻近的 Pt 格点间的单电子转移积分 T , 电子-声子耦合能量 S , Pt 格点上和格点间的电子-电子排斥能 U 和 V ; 由于这 4 个参数的合作和竞争, 决定了 Pt-X 链的一系列光学性质; 这个理论的出发点是假设电子-声子属于中间强度的耦合. Baeriswyl 和 Bishop 在强电子-声子耦合的假设下, 讨论了 HMPC 中与本征缺陷态有关的电子能级和晶格形变^[5]; 他们主要计算其基态构形和极化子、双极化子、孤子等缺陷激发态; 并表明: 这些本征缺陷态被强烈地定域在 Pt-X 链上, 这与共轭聚合物中类似的缺陷态不同, 在那里其缺陷态是相当地广延的, 因为根据估算, 在 Pt-X 链上孤子的有效质量是共轭聚合物中的几百倍, 所以它远不如在共轭聚合物链上那么容易运动^[2].

* 国家自然科学基金资助的课题.

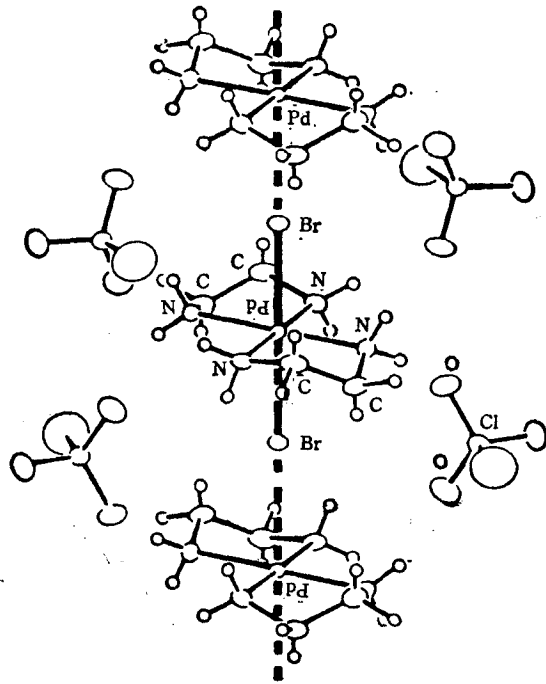


图1 一种 HMMC 的真实结构

近年来,对 HMMC 的光吸收^[6],光感应吸收^[7],电子自旋共振 (ESR)^[8], Raman 散射^[9]和压力感应下的光吸收^[10]等,进行了一系列的研究,但对其掺杂及其电导的研究却很少报道。最近,Haruki 和 Kurita 对 HMMC 成功地进行了卤素掺杂^[11],发现其电导率可提高 7 个数量级,在禁带中央附近出现两个光吸收带;在低杂质浓度时,其 ESR 的强度随杂质浓度而增加。这样的缺陷态,能被受主和施主杂质所产生,能被看作正电荷极化子 (P^+)和负电荷极化子 (P^-),这表示关于非线性晶格弛豫的信息既可从光激发得到,也可由掺杂而得到。实验表明,掺杂感应缺陷态定域在单链上,带有电荷和自旋,如图 2 所示。

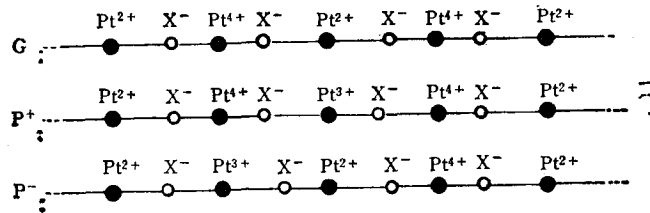


图2 HMMC 的基态和掺杂感应缺陷态示意图

G 为基态; P^+ 为正电荷极化子态; P^- 为负电荷极化子态

迄今为止,对于 HMMC 的掺杂和电导,尚无完整的理论解释,本文的目的在于:在分析实验事实的基础上,提出一个描述掺杂的 HMMC 的模型 Hamiltonian,利用 Green 函数的方法,讨论了由于杂质的存在,掺杂感应极化子缺陷态的结合能,计算了沿链方向

的电导率随杂质浓度的变化,并与实验事实进行比较。

二、模型 Hamiltonian 和基本公式

杂质一般进入链间,如果用卤素原子对 H MPC 掺杂,则杂质原子将从邻近的 Pt^{2+} 格点捕获一个电子,使之成为 X^- 离子,如图 3 所示. 这样,掺入的杂质一方面能够媒介链间电子的跳跃,促进链间的载流子转移;另一方面,由于链间杂质的存在,也会影响链上的缺陷(如极化子)态的结合能和延展范围。

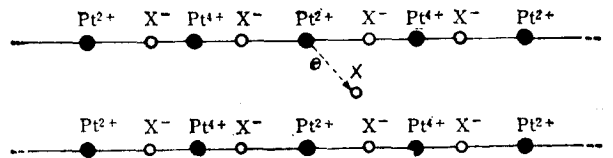


图 3 H MPC 掺杂示意图 X 为杂质卤素原子

本模型是在描述单链模型的基础上推广到包括杂质,其模型 Hamiltonian 为

$$H = H_1 + H_2 + H_3, \quad (1)$$

$$H_1 = \sum_l \sum_{i,s} \epsilon_{i,s}^l a_{i,s}^{l\dagger} a_{i,s}^l - \sum_l \sum_{i,i'} t_{i,i+1}^l (a_{i,s}^{l\dagger} a_{i+1,s}^l + a_{i+1,s}^{l\dagger} a_{i,s}^l) + (U/2) \sum_l \sum_{i,s,s'} a_{i,s}^{l\dagger} a_{i,s}^l a_{i,s'}^{l\dagger} a_{i,s'}^l + (U/2) \sum_l \sum_{i,s,s'} a_{i,s}^{l\dagger} a_{i,s}^l a_{i+1,s'}^{l\dagger} a_{i+1,s'}^l, \quad (2a)$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_l \sum_i [k_1 (v_i - u_{i+1})^2 + k_2 (u_i - v_i)^2], \quad (2b)$$

$$H_3 = n_i V_{i,i'} (\langle n_{ij} \rangle \langle n_{i'j} \rangle + \langle n_{i,i-1} \rangle \langle n_{ij} \rangle), \quad (2c)$$

式中 $a_{i,s}^{l\dagger} (a_{i,s}^l)$ 表示在第 l 条链上第 i 个 Pt 格点上自旋为 s 的产生(湮没)算符, $t_{i,i+1}^l$ 为在第 l 条链上两个相邻 Pt 格点间的单电子转移能量,为了简洁,在下面将略去上标 l ; U 与 V 分别表示在同一链上的在格点上和格点间的 Coulomb 排斥; n_i 为杂质浓度, $\langle n_{ij} \rangle$ 为第 l 条链第 j 个 Pt 格点上的平均电子密度. (2c) 式等号右端第一项表示由于杂质的存在相邻链对应格点间的作用,第二项是同一链上的作用,关于 k_i 和 M_i 的含意见图 4. 对于电子-声子耦合,按照文献[12],不是加进一项明显的电子-声子作用项,而是把 $\epsilon_{i,s}$, $t_{i,i+1}$ 当作 Pt 离子和卤素(X)离子的位移坐标 u_i , v_i 的函数,即有

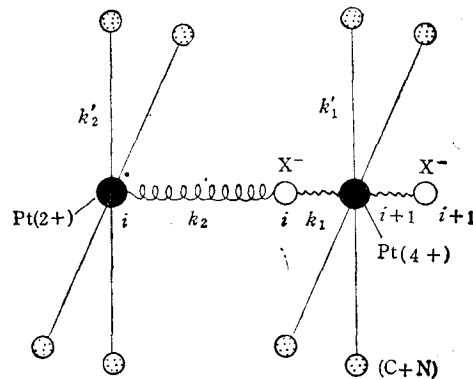


图 4 H MPC 链单位元胞的结构示意图

k_i 为第 i 个卤素离子与第 i 个金属离子间的弹性常数; M_i 为第 i 个格点的质量

$$t_{i,i+1} = t_0 - \alpha(u_{i+1} - u_i), \quad (3a)$$

$$\varepsilon_i = -\beta(v_{n+1} - v_n). \quad (3b)$$

这里显然已把 X 离子的等距离的排列构形当作能量的零点; 这样, α, β 的大小就反应了电子-声子耦合的强弱; 按照上述方法处理电子-声子作用是合理的, 因为 X 的能级远离 Pt 的能级. 非对角耦合 $V_{ll'}$ 表示在第 l 条链第 j 个格点附近由于杂质的存在而引起的附加势; 为了区别链内和链间的耦合, 假定 $V_{ll'}$ 的形式为

$$V_{ll'} = -\delta_{ll'} V_1 \delta(j) - (1 - \delta_{ll'}) V_2 \delta(j). \quad (4)$$

一般而言, V_2 比 V_1 小.

在没有晶格形变时, 完整的 HMPC 体系是一个半满的一维金属; 然而, 根据 Peierls 理论, 其基态关于晶格(或 X 离子所构成的子晶格)的交替形变是不稳定的, 故在无杂质的地方, 假定其晶格形变为

$$u_i = (-1)^i \bar{u}, \quad (5a)$$

$$v_i = (-1)^i \bar{v}, \quad (5b)$$

式中 \bar{u} 和 \bar{v} 由极小化链的总能量确定, 由于 Pt 离子约比卤素离子重 5—10 倍, 故在计算时, 作为一级近似, 取 $\bar{u} = 0$, 在取二级近似进行计算时, 取 $\bar{u} = 0.2\bar{v}$. 但在掺杂时, 附近链上的 Pt 离子和 X 离子都将受到附加的杂质势的作用, 但由于将在第三节所考虑的原因, 认为影响最大的是 X 离子. 由于杂质的存在而引起的缺陷是极化子态, 故根据 Mishima 和 Nasu 的建议^[43], X 格点的形变, 采取如下的形式:

$$v_j = (-1)^j \bar{v} \{1 + (\Delta v + \text{sign}|j| \Delta v_-) \cdot [\tanh \theta (|j| - j/2) - 1]\}, \quad (6)$$

花括号{……}中第二项表示偏离电荷密度波基态 v_j 的位移, $(\Delta v \pm \Delta v_-)$ 表示链的右半部分 ($j > 0$) 或左半部分 ($j < 0$) 的定域位移的幅度, 方括号[……]决定中心在 $\pm j/2$ (j 为杂质所在的位置) 处这种空间位移的空间方式, θ 相应于一个极化子宽度的倒数; 当 $j = 0$ 和 $\Delta v_- = 0$ 时, 它给出自陷阱型对称局域位移; 另一方面, 当 $j \gg 1$ 和 $\Delta v_- = 0$ 时, 它给出一个中心在 $\pm j/2$ 处的对称位移; 这样, 这种形式的 v_j 能描述与极化子晶格形变有关的晶格弛豫的各种可能性. 在数值计算时, 固定 Δv_- 为零, 还作了一些其他的简化, 下面将详细说明.

对掺杂的 HMPC 体系的模型 Hamiltonian 进行详细分析之后, 就可以对其掺杂后的沿链方向的电导率进行计算, 电导率 $\sigma(\omega)$ 可由下式给出^[44]:

$$\sigma(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{V} \int_0^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \exp(-\eta t) \cdot \int_0^{\beta} d\lambda \langle J(0) J(t + i\lambda) \rangle, \quad (7)$$

式中 η 为一个正的无限少量, J 为电流密度算符, $\beta = (kT)^{-1}$. 对于由方程(1)和(2)所定义的 Hamiltonian, J 沿链方向的分量为

$$J_c = 2e \sum_{ij} (R_i - R_j) c_{ij} a_i^{\dagger} a_j, \quad (8)$$

式中 $R_i (R_j)$ 为格点的坐标, 为了简洁, 下面将略去脚标 c , 采用 Green 函数方法来数值求解 $\sigma(\omega)$. 由方程(7)和(8)可见, 在求 $\sigma(\omega)$ 的过程中, 必须处理如下形式:

$$L = \sum_{kl ij} \langle a_k^{\dagger}(t) a_l(t) a_i^{\dagger}(0) a_j(0) \rangle \quad (9)$$

的相关函数。根据定义,单电子 Green 函数矩阵元为

$$G_{ij} = -i\langle T(a_i(t)a_j^\dagger(t)) \rangle, \quad (10)$$

两电子 Green 函数矩阵元为

$$G_{ijkl} = \langle T(a_i^\dagger(t)a_j(t)a_k^\dagger(0)a_l(0)) \rangle, \quad (11)$$

式中 T 为编时算符。根据 Hartree-Fock 近似,为从 $a_i(0)$ 求出 $a_i(t)$, 可从如下的运动方程出发:

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_{i,s}}{\partial t} &= [a_{i,s}(t), H] \\ &= \varepsilon_i a_{i,s} + t_{i,i+1} a_{i+1,s} + (U/2) \sum_{i'} a_{i,s} \langle n_{i,s'} \rangle \\ &\quad + (V/2) \sum_{i',s'} a_{i,s} \langle n_{i+1,s'} \rangle + (n_i/2) \sum_{i',s'} V_{i,i'} a_{i,s} [\langle n_{i',i,s'} \rangle + \langle n_{i,i-1,s'} \rangle]. \end{aligned} \quad (12)$$

在谐振近似下,两电子 Green 函数可化为单电子 Green 函数乘积的形式^[14],其矩阵元为

$$\begin{aligned} G_{ijkl} &= \langle T(a_i^\dagger(t)a_j(t)a_k^\dagger(0)a_l(0)) \rangle \\ &= \langle a_i^\dagger(t)a_j(0) \rangle G_{ij}(t) + \langle a_j^\dagger(0)a_i(t) \rangle G_{ji}(t). \end{aligned} \quad (13)$$

为由 $G_{ij}(0)$ 求 $G_{ij}(t)$, 可由以下的方程入手:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{ij}}{\partial t} &= 2\pi\delta(t)\langle [a_i a_j^\dagger]_+ \rangle + \varepsilon_i G_{ij} + \sum_l t_{i,l} G_{lj} + (U/2) \sum_{i,s'} \langle n_{i,s'} \rangle G_{ij} \\ &\quad + (V/2) \sum_{i',s'} \langle n_{i+1,s'} \rangle G_{ij} + \frac{n_i}{2} \sum_{i',s'} V_{i,i'} [\langle n_{i',i,s'} \rangle + \langle n_{i,i-1,s'} \rangle] G_{ij}. \end{aligned} \quad (14)$$

对上式进行 Fourier 变换,其矩阵方程原则上可被对角化;但由于实际上的困难,不是直接从(14)式求解含有杂质的单电子 Green 函数矩阵元,而是采用微扰的方法。如果把方程(1)中的 H_3 看作微扰,则所要求解的含有杂质的 HMPC 的单电子 Green 函数 G 可由下式给出:

$$G = G_0 + G_0 H_3 G, \quad (15)$$

式中 G_0 为没有掺杂时的 HMPC 的单电子 Green 函数。由(12)和(14)式可知,在不存在最后一项时,所求出的即为 G_0 的矩阵元。

在数值计算单电子 Green 函数矩阵元时,由于我们认为载流子是极化子,对于未掺杂的 HMPC 晶格的极化子结合能采用 Mishima 的结果^[13],但掺杂时,由于杂质的存在,晶格会产生附加的形变,其极化子结合能的改变由下式进行数值计算:

$$\delta E_{\text{bind}} = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} \ln \det(1 - G(E)H_3) dE. \quad (16)$$

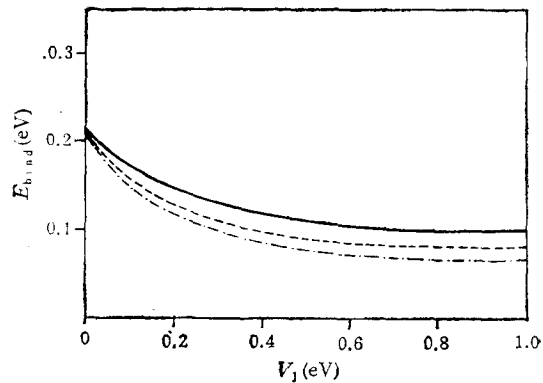


图5 由于杂质感应势 $V_{i,i'}$ 的存在而引起的极化子结合能的变化 —— 相应于 $V_2 = 0$; ---- 相应于 $V_2 = 0.05$ eV; - · - · - 相应于 $V_2 = 0.1$ eV

在计算时,方程(4)中的 V_1 和 V_2 当作调节参数,而杂质浓度 n_i 当作变数,这样就可求出其掺杂后的电导率 σ 当作杂质浓度的函数. 结果见图 5.

三、结果与讨论

计算 σ 时所用的参数列于表 1 中. Haruki 和 Kurita^[11] 在对 HMPC 进行卤素掺杂时,首先碰到的困难是如何准确地确定其杂质浓度,他们的测量结果以掺杂时间的长短来代替杂质浓度,但根据化学分析的结果,可估算其杂质浓度如下:对于用 Cl 进行掺杂'

表 1 计算电导率 σ 时所用的基本参数(单位为 eV)

$t_{i,i+1}$	0.55
U	2.0
V	0.5
V_1	0.2
V_2	0.05
电荷转移激发能	2.72
E_g	3.0
E_{bind} (极化子结合能)	0.12

Pt-Cl:Cl₂, 掺杂 9h 相应于杂质浓度 $y = 6\text{mol}\%$, 掺杂 14h 相应于 $y = 9\text{mol}\%$, 按此标准进行换算,理论与实验的比较如图 6 所示,这说明在低于 $y = 5\text{mol}\%$ 时,理论计算

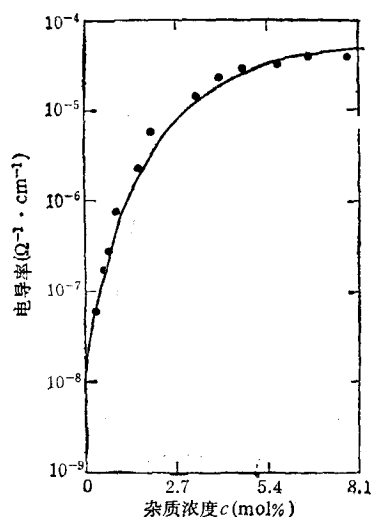


图 6 [Pt(en)₂][Pt(en)₂I₂](ClO₄)₂ 用 Cl 掺杂后平行于链的电导率 ● 为实验测量结果(室温);实线为理论计算值

与实验符合得很好;如果结合低掺杂 ESR 强度的测量(见文献 [11] 的图 6),可以肯定电荷载流子具有自旋,这肯定不是荷电的孤子,因而用极化子来描述是合理的.

实验还发现,掺杂后,其垂直于链方向的电导 σ_{\perp} 比平行于链方向的电导 σ_{\parallel} 增加得更快,如用碘掺杂,大约在 $y = 10\text{mol}\%$ (15h),沿链和垂直于链的方向都达到最大,分别为 $\sigma_{\parallel} \approx 4 \times 10^{-3}$ 和 $\sigma_{\perp} \approx 5 \times 10^{-2}$,这表明掺杂感应的载流子不仅可以沿链的方向运动,也可沿垂直于链的方向运动.因为电导不仅与载流子的数目有关,也与载流子跳跃路径的数目(比例于迁移率)有关,掺杂后垂直于链方向的电导的迅速增加表明,沿垂直方向比沿平行方向有比较大的迁移率,对此问题,将另行讨论.

由图 1 可见,在 Pt 离子周围,包围着一个很大的配位体分子,而链间距离约为 9 \AA ^[11],这样,杂质原子最大的可能是位于两个 Pt 离子之间的某处, Pt⁴⁺ 离子与 Pt²⁺ 离子可以通过这个杂质原子 X 的媒介而实现电荷转移,而出现如图 2 所示的极化子态;在低温时,这些态是稳定的;高掺杂时的平台区域的出现,可

以用 P^- 态减少和 P^+ 态增加之间的平衡来解释。由于配位体分子的阻挡和屏蔽, 可以认为杂质与极化子之间的作用很弱, 极化子基本上不受杂质原子的影响, 杂质原子只起到一个媒介电荷转移的作用, 这也可以解释光生缺陷和杂质感应缺陷(在低掺杂浓度时)是同一类缺陷。

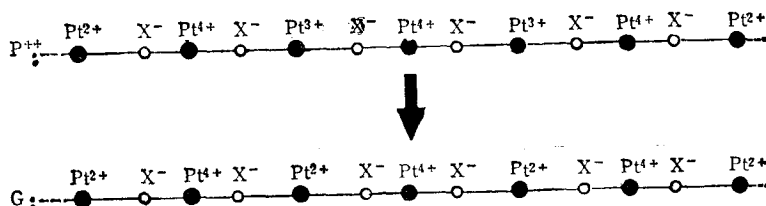


图7 双极化子 P^{2+} 的链间运输示意图

在高掺杂浓度时, 在 1.55eV 处出现一个新的吸收带, 且 ESR 强度减弱, 这在光吸收和光感应吸收中是不存在的, 且这时电导有新的增加, 这可解释为双极化子的生成, 如图 7 所示, 它也可以作为一个链间运输的机制。

- [1] M. Tanaka, S. Kurita, T. Kojima and Y. Yamada, *Chem. Phys.*, **91**(1984), 257.
- [2] Y. Onodera, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**(1987), 250.
- [3] S. Ichinose, *Solid State Commun.*, **50**(1984), 137.
- [4] K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**(1983), 3865.
- [5] D. Baeriswyl and A. R. Bishop, *J. Phys. C*, **21**(1988), 339.
- [6] N. Matsushita, N. Kojima, T. Ban and I. Tsujikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**(1987), 3808.
- [7] S. Kurita, M. Haruki and K. Miyagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**(1988), 1789.
- [8] S. Kurita and M. Haruki, *Synth. Metals*, **29**(1989), 129.
- [9] M. Tanaka, S. Kurita, M. Fujisawa and S. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**(1985), 3632.
- [10] M. Sakai, N. Kuroda and Y. Nishina, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 3066.
- [11] M. Haruki and S. Kurita, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 5706.
- [12] Jingcui Peng, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 7620.
- [13] A. Mishima and K. Nasu, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 5763.
- [14] P. Nozieres, *Le probleme a N corps*, Dunod, Paris, (1963).

DOPING AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN HALOGEN-BRIDGED MIXED-VALENCE PLATINUM COMPLEX

PENG JING-CUI

Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha, 410082

(Received 31 January 1990)

ABSTRACT

A model Hamiltonian is presented to describe halogen-bridged mixed-valence platinum complex (HMPC), the Green function is used to calculate the electrical conductivity of doping HMPC, the dope induced defect states are discussed in detail, the results are in agreement with experiments satisfactorily.

PACC: 7210